

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-359240

(43)Date of publication of application : 13.12.2002

(51)Int.Cl. H01L 21/312
C08G 77/50
C08J 5/18
H01L 21/316
H01L 21/768
// C08L 83:14

(21)Application number : 2002-071333

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF
ADVANCED INDUSTRIAL &
TECHNOLOGY
MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 15.03.2002

(72)Inventor : UCHIMARU YUKO
INOUE MASAMI

(30)Priority

Priority number : 2001091460 Priority date : 27.03.2001 Priority country : JP

(54) INTERLAYER INSULATING FILM MADE OF LOW DIELECTRIC CONSTANT BORAZINE-SILICON BASED POLYMER, AND SEMICONDUCTOR DEVICE CONSTITUTED OF THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an interlayer insulating film which has low dielectric constant, further superior heat resistance, thermal conductivity, mechanical strength, and small thermal expansion coefficient and which can suppress diffusion of the metal of a wiring material in an insulating film, and to provide a semiconductor device using the interlayer insulating film, and a low refractive index material.

SOLUTION: The low dielectric constant interlayer insulating film contains a low dielectric constant borazine-silicon polymer substance, obtained by fringing into reaction B,B',B''-triethynyl-N,N',N''-trimethylborazine with a specific silicon compound, having at least two or more hydrosilyl groups or a specific cyclic silicon compound having at least two or more hydrosilyl groups in the presence of a platinum catalyst. The semiconductor device uses the interlayer insulating film, and the low refractive index material is made of the polymer substance.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-359240

(P2002-359240A)

(43)公開日 平成14年12月13日(2002.12.13)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト*(参考)
H 0 1 L 21/312		H 0 1 L 21/312	C 4 F 0 7 1
C 0 8 G 77/50		C 0 8 G 77/50	4 J 0 3 5
C 0 8 J 5/18	C F H	C 0 8 J 5/18	C F H 5 F 0 3 3
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	G 5 F 0 5 8
21/768		C 0 8 L 83:14	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2002-71333(P2002-71333)

(22)出願日 平成14年3月15日(2002.3.15)

(31)優先権主張番号 特願2001-91460(P2001-91460)

(32)優先日 平成13年3月27日(2001.3.27)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関1-3-1

(71)出願人 000006013

三菱電機株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72)発明者 内丸 祐子

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法
人産業技術総合研究所つくばセンター内

(74)代理人 100076439

弁理士 飯田 敏三

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低誘電率ボラジナーケイ素系高分子からなる層間絶縁膜及びこれにより構成された半導体装置

(57)【要約】

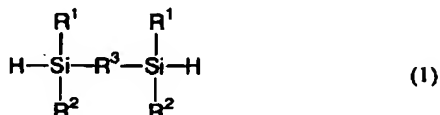
【課題】 誘電率が低く、さらに耐熱性、熱伝導性、機械強度に優れ、熱膨張係数が小さく、配線材料の金属の絶縁膜中への拡散を抑制することのできる層間絶縁膜、該層間絶縁膜を用いた半導体装置、及び低屈折率材料を提供する。

【解決手段】 B、B'、B''-トリエチル-N、N'、N''-トリメチルボラジンと、少なくとも2個以上のヒドロシシル基を有する特定のケイ素化合物又は少なくとも2個以上のヒドロシシル基を有する特定の環状ケイ素化合物とを、白金触媒存在下で反応させて得られる低誘電率ボラジナーケイ素系高分子物質からなる低誘電率層間絶縁膜、該層間絶縁膜を用いた半導体装置、及び該高分子物質からなる低屈折率材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 B、B'、B''-トリエチニル-N、N'、N''-トリメチルボラジンと、一般式(1)

【化1】



(式中、R¹およびR²はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる1価の基を示し、R³は置換基を有していても良い芳香族の2価の基、酸素原子、または、オキシポリ(ジメチルシロキシ)基を示す)で表される、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物とを、白金触媒存在下で反応させて得られる低誘電率ボラジン-ケイ素系高分子物質を層間絶縁膜として用いた半導体装置。

【請求項2】 B、B'、B''-トリエチニル-N、N'、N''-トリメチルボラジンと、一般式(2)

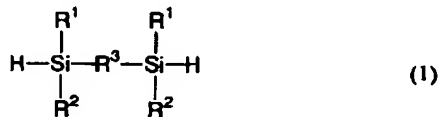
【化2】



(式中、R⁴はアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を示し、nは3以上の整数を示す)で表される、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有する環状ケイ素化合物とを、白金触媒存在下で反応させて得られる低誘電率ボラジン-ケイ素系高分子物質を層間絶縁膜として用いた半導体装置。

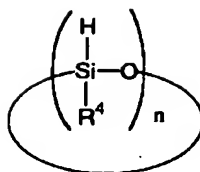
【請求項3】 B、B'、B''-トリエチニル-N、N'、N''-トリメチルボラジンと、一般式(1)

【化3】



(式中、R¹およびR²はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる1価の基を示し、R³は置換基を有していても良い芳香族の2価の基、酸素原子、または、オキシポリ(ジメチルシロキシ)基を示す)で表される、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物とを、白金触媒存在下で反応させて得られる低誘電率ボラジン-ケイ素系高分子物質、又はB、B'、B''-トリエチニル-N、N'、N''-トリメチルボラジンと、一般式(2)

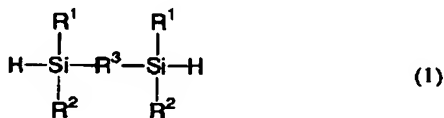
【化4】



(式中、R⁴はアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を示し、nは3以上の整数を示す)で表される、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有する環状ケイ素化合物とを、白金触媒存在下で反応させて得られる低誘電率ボラジン-ケイ素系高分子物質からなることを特徴とする低誘電率層間絶縁膜。

【請求項4】 B、B'、B''-トリエチニル-N、N'、N''-トリメチルボラジンと、一般式(1)

【化5】



(式中、R¹およびR²はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる1価の基を示し、R³は置換基を有していても良い芳香族の2価の基、酸素原子、または、オキシポリ(ジメチルシロキシ)基を示す)で表される、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物とを、白金触媒存在下で反応させて得られる低誘電率ボラジン-ケイ素系高分子物質、又はB、B'、B''-トリエチニル-N、N'、N''-トリメチルボラジンと、一般式(2)

【化6】



(式中、R⁴はアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を示し、nは3以上の整数を示す)で表される、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有する環状ケイ素化合物とを、白金触媒存在下で反応させて得られる低誘電率ボラジン-ケイ素系高分子物質からなることを特徴とする低屈折率材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、低誘電率層間絶縁膜、該低誘電率層間絶縁膜を用いた半導体装置、及び低屈折率材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在、半導体装置の層間絶縁膜として気相薄膜形成(CVD)によるSiO₂膜(誘電率k>4.0)が用い

られているが、さらに低誘電率化を目指した材料として、SiO₂系のSOG（スピノンガラス）材料に代表される無機高分子材料やポリアレンエーテルに代表される有機高分子材料がある。ULSIの高集積化、高速化がますます要求されている中で、チップの微細化と高集積化のために配線材料の細線化と配線距離の増大、配線構造の多層化が進み、これらによって引き起こされる配線抵抗と寄生容量の増大がチップ性能を左右する信号遅延をもたらすため、これらの解決が重要課題となっている。材料・プロセス技術の面から信号遅延を抑制するためには低抵抗配線材料と低誘電率層間絶縁膜材料の導入が不可欠であり、従来のAl配線よりも低抵抗なCu配線や層間絶縁膜として低誘電率材料が必要になっている。従来の気相薄膜形成(CVD)によるSiO₂膜を用いた層間絶縁膜では誘電率が高いため、ULSIの高集積化、高速化を進展させる際、信号遅延を引き起こす要因となっている寄生容量を低減しなければならず、層間絶縁膜の低誘電率化が必要である。また、配線材料の金属の絶縁膜中への拡散が生じるためこれを抑制するためのバリア膜を必要とするなどの問題点があった。

【0003】

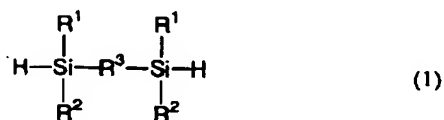
【発明が解決しようとする課題】この発明は、誘電率が低く、さらに耐熱性、熱伝導性、機械強度に優れ、熱膨張係数が小さく、配線材料の金属の絶縁膜中への拡散を抑制することのできる層間絶縁膜を提供することを目的とする。さらに本発明は、この層間絶縁膜を用いて構成した、高集積化と高速化を図った半導体装置を提供することを目的とするものである。さらに本発明は、低屈折率材料を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究した結果、層間絶縁膜材料の低誘電率化においては、ケイ素系高分子の主鎖中にボラジン環ユニットを導入することにより得られる特定構造のボラジン-ケイ素系高分子物質によれば、耐熱化を図るとともに低誘電率化を達成することができることを見出した。本発明はこの知見に基づき完成するに至ったものである。すなわち、本発明は、(1) B、B'、B"-トリエチル-N、N'、N"-トリメチルボラジンと、一般式(1)

【0005】

【化7】

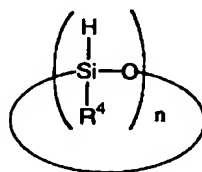


【0006】(式中、R¹およびR²はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる1価の基を示し、R³は置換基を有していても良い芳香族の2価の基、酸素原子、また

は、オキシポリ（ジメチルシロキシ）基を示す）で表される、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物とを、白金触媒存在下で反応させて得られる低誘電率ボラジン-ケイ素系高分子物質を層間絶縁膜として用いた半導体装置、(2) B、B'、B"-トリエチル-N、N'、N"-トリメチルボラジンと、一般式(2)

【0007】

【化8】

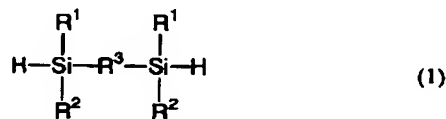


(2)

【0008】(式中、R⁴はアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を示し、nは3以上の整数を示す)で表される、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有する環状ケイ素化合物とを、白金触媒存在下で反応させて得られる低誘電率ボラジン-ケイ素系高分子物質を層間絶縁膜として用いた半導体装置、(3) B、B'、B"-トリエチル-N、N'、N"-トリメチルボラジンと、一般式(1)

【0009】

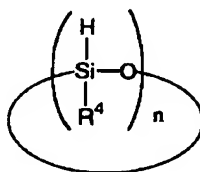
【化9】



【0010】(式中、R¹およびR²はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる1価の基を示し、R³は置換基を有していても良い芳香族の2価の基、酸素原子、または、オキシポリ（ジメチルシロキシ）基を示す）で表される、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物とを、白金触媒存在下で反応させて得られる低誘電率ボラジン-ケイ素系高分子物質、又はB、B'、B"-トリエチル-N、N'、N"-トリメチルボラジンと、一般式(2)

【0011】

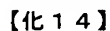
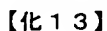
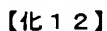
【化10】

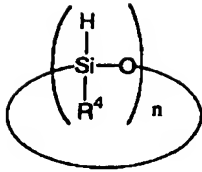


(2)

【0012】(式中、R⁴はアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を示し、nは3以上の整数を示す)で表される、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有

【化 1 1】





(2)

【0022】式中、 R^4 はアルキル基、アリール基、アラルキル基を示し、アルキル基の炭素数は1～24、好ましくは1～12である。アリール基の炭素数は6～20、好ましくは6～10である。アラルキル基の炭素数は7～24、好ましくは7～12である。前記 R^4 を例示すると、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、オクチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等が挙げられる。また、 n は3以上の整数で、好ましくは3～10、より好ましくは3～6である。これらの、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有する環状ケイ素化合物を例示すると、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラエチルシクロテトラ

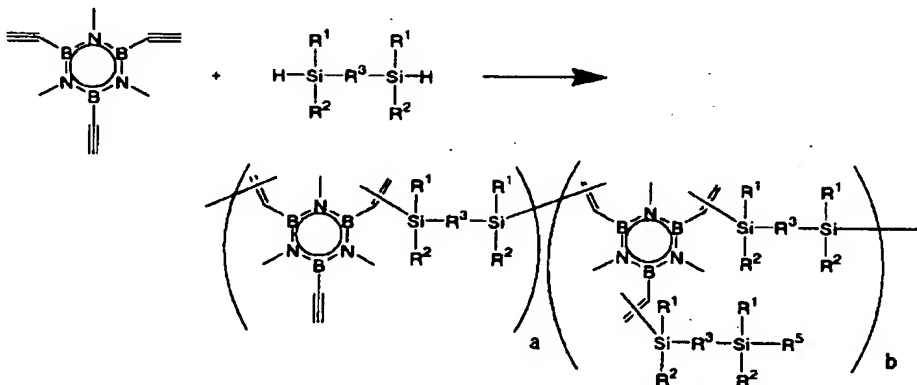
シロキサン、1, 3, 5, 7-テトラフェニルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラベンジルシクロテトラシロキサン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物は、1種類を単独で用いることもできるが、2種類以上を併用することも、本発明の有利な態様に含まれる。また、2個以上のヒドロシリル基を有する環状ケイ素化合物は、1種類を単独で用いることもできるが、2種類以上を併用することも、本発明の有利な態様に含まれる。

【0023】本発明において、B、B'、B''-トリエチニル-N、N'、N''-トリメチルボラジン（以下、化合物Aということがある）1モルに対する一般式

(1) 又は (2) で表される化合物のモル比は好ましくは0.1～1.0、より好ましくは0.3～3.0である。化合物Aと一般式(1) 又は (2) で表される化合物との反応と、それにより得られるボラジン-ケイ素系高分子を、以下に示す。

【0024】

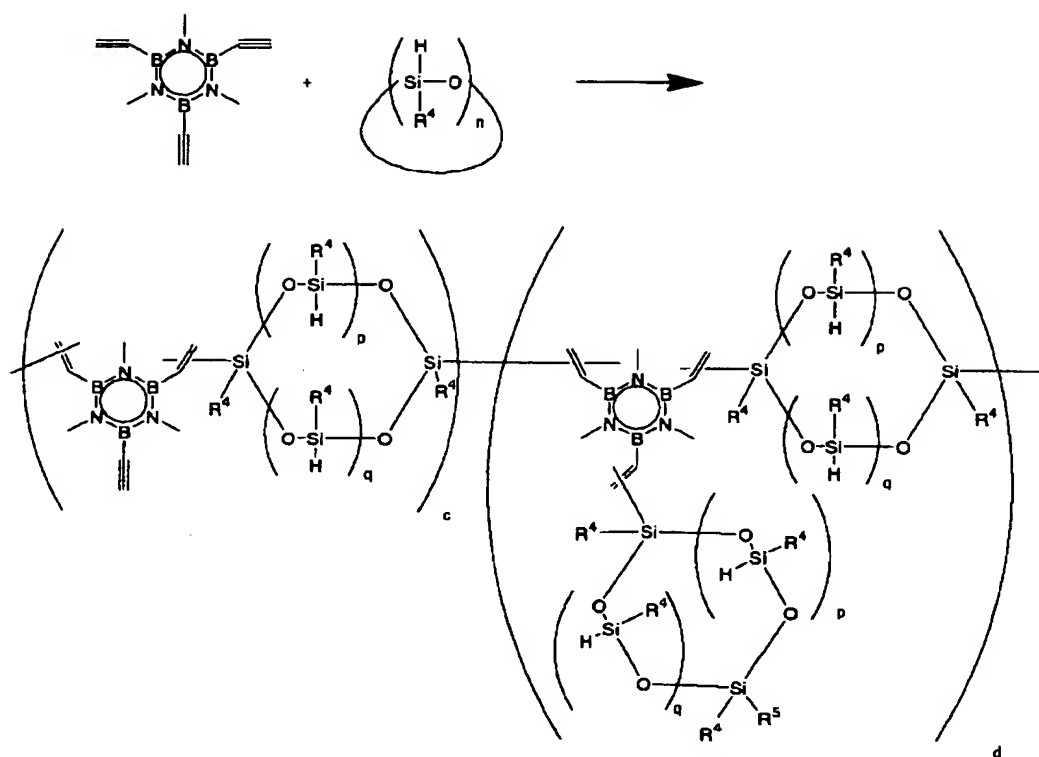
【化15】



R^5 = 一価の有機基からなる末端基である。

【0025】

【化16】



R^4 = 一価の有機基からなる末端基である。

【0026】(式中 $R^1 \sim R^4$ と n は前記と同じ意味をもつ。 a 、 b は0又は正の整数を示し、両者とも0であることはない。 c 、 d は0又は正の整数を示し、両者とも0であることはない。 p 、 q は0又は正の整数を示す。)

本発明においてボラジーン-ケイ素高分子の製造に用いられる白金触媒としては、例えば、 $Pt_2(dvs)_3$ (dvs は1,3-ジビニル(1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサンを示す)等が挙げられる。このようなボラジーン-ケイ素高分子の構造と製造方法については日本特許第3041424号明細書及び特願2001-68771により詳細に記載されている。上記反応により得られたボラジーン-ケイ素系高分子は低誘電率を示し、従来公知の低誘電絶縁材料に代えて、層間絶縁膜として用いて半導体装置を構成することができる。本発明において、低誘電率とは比誘電率が通常4~1、好ましくは3~1であることを意味する。本発明において層間絶縁膜の膜厚には特に制限はなく、例えば半導体装置における層間絶縁膜としてなど、各種の用途において十分な膜厚であればよい。また、上記反応により得られたボラジーン-ケイ素系高分子は低誘電率に加えて低屈折率を示し、従来公知の低屈折率材料に代えて、種々の光学用途に用いることができる。本発明において、低屈折率とは「実験化学講座3版5巻 基礎技術4電気」(丸善)に定義されているように、屈折率が通常2~1、好ましくは1.6~1であることを意味する。

【0027】

【実施例】次に本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

実施例1

B、B'、B''-トリエチニル-N、N'、N''-トリメチルボラジン1モルとp-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン1モルを、エチルベンゼン溶液中、窒素雰囲気下、白金触媒($Pt_2(dvs)_3$ 、 dvs は1,3-ジビニル(1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサン)存在下でヒドロシリル化重合を50℃で行う。約2時間反応を行い、未反応の残存モノマーをガスクロマトグラフィを用いて測定し、残存モノマーが0%であることを確認して反応を終了する。ゲル化が進む前に反応を終了しなければならない。均一溶液の状態で取り出したボラジンユニットが導入されたポリカルボシラン溶液をスピンコータを用いてウエハ上に塗布する。塗布ウエハを電気炉中、アルゴンガス雰囲気中で、200℃1時間、さらに300℃30分間加熱することによって架橋反応が進む。このようにして得られた薄膜の電気特性及び熱特性を調べた結果、比誘電率は2.4~2.6の値が得られ、窒素中での加熱による5%質量減少の温度は563℃であった。この薄膜(膜厚0.3 μm)の硬度は1.0GPa、弾性力を示すヤング率は15GPaであった。前記試料をアルゴンガス雰囲気中で、200℃1時間、300℃30分間加熱後、さらに400℃30分間加熱することにより、比誘電率2.2~2.4の値が得られた。また、前記試料をアルゴンガス雰囲気中で、200

℃1時間、300℃30分間加熱後、さらに500℃30分間加熱することにより、比誘電率1.7~2.1の値が得られた。

【0028】実施例2

B、B'、B''-トリエチニル-N、N'、N''-トリメチルボラジン1モルと1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン1モルを、エチルベンゼン溶媒中、窒素雰囲気下、白金触媒(Pt₂(dvs)₃、dvsは1,3-ジビニル(1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサン)存在下でヒドロシリル化重合を50℃で行う。約2時間反応を行い、未反応の残存モノマーをガスクロマトグラフィを用いて測定し、残存モノマーが0%であることを確認して反応を終了する。ゲル化が進む前に反応を終了しなければならない。均一溶液の状態で取り出したボラジンユニットが導入されたポリシロキサン溶液をスピンコータを用いてウエハ上に塗布する。塗布ウエハを電気炉中、アルゴンガス雰囲気中で、200℃1時間、さらに300℃30分間加熱することによって架橋反応が進む。このようにして得られた薄膜(膜厚0.3μm)の電気特性及び熱特性を調べた結果、比誘電率は2.8の値が得ら

れ、窒素中での加熱による5%質量減少の温度は564℃であった。この薄膜の屈折率を波長250nm~830nmの範囲でエリプソにて測定したところ、633nmの波長に対して、屈折率1.46であった。

【0029】

【発明の効果】以上のように、この発明の絶縁膜は、ケイ素系高分子にボラジン環ユニットを導入したので、低誘電率化することができ、また、耐熱性も優れる。また、この発明によれば、ボラジン-ケイ素系高分子からなる低誘電率材料を半導体装置の層間絶縁膜として用いたので、半導体装置の配線構造での寄生容量を低減する効果がある。さらに、この発明によれば、配線の寄生容量を低減したので、これを配線材料として用いることにより半導体装置の高集積化と高速化に効果がある。さらに、この発明によれば、ケイ素系高分子にボラジン環ユニットを導入したので、前記特性に加えて低屈折率化することができ、種々の光学素子としての用途において有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

タームコード(参考)

// C O B L 83:14

H O 1 L 21/90

S

(72) 発明者 井上 正巳

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

Fターム(参考) 4F071 AA65 AA68 AF31 AF39 AH12
AH19 BA02 BB02 BC01 BC02
BC11
4J035 BA02 BA12 BA14 CA01N
CA02K CA02N CA04N CA18K
CA22K CA22M CA28M HAO2
HA03 HA04 HB01 HB02 JA02
JA03 JA04 JB02 LB20
5F033 RR23 SS22 XX24
5F058 AA10 AC03 AC10 AF04 AG01
AH02 BA20 BC05 BF46 BH01
BJ02